

(51)Int.Cl.⁵G 0 3 F 1/08
H 0 1 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

A 7369-2H

7352-4M

7352-4M

F I

H 0 1 L 21/ 30

3 0 1 P

3 1 1 W

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 18 頁)

(21)出願番号

特願平5-37616

(22)出願日

平成5年(1993)2月26日

(71)出願人 000000295

沖電気工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号

(72)発明者 神保 秀之

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

(72)発明者 齋藤 太郎

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

(72)発明者 宅島 克宏

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

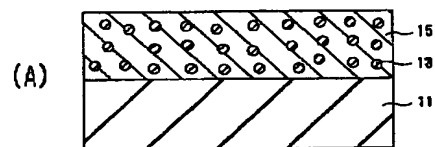
(74)代理人 弁理士 大垣 孝

(54)【発明の名称】 パターン形成方法、位相シフト法用ホトマスクの形成方法

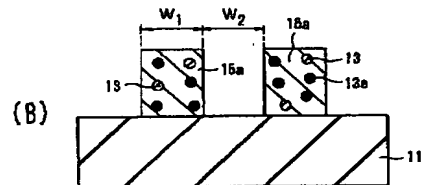
(57)【要約】

【目的】 一度形成したパターン15aを汎用性良く太らせて所望のパターンを得ることができるパターン形成方法を提供すること。

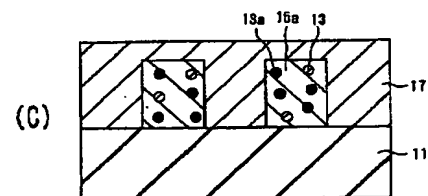
【構成】 シリコン基板11上に酸発生剤13を含んだi線用ポジ型レジストの層15を形成する。この層15のラインアンドスペースパターン15aを得る。試料に紫外線照射及び加熱を行いパターン15a中に酸13aを発生させる。この試料上に、酸の作用により架橋する化学増幅型のレジストの層17を形成する。この試料を100℃の温度で1分間熱処理し、パターン15a中の酸13aをレジスト層17中に熱処理条件に応じた距離拡散させる。レジスト層17の、酸13aが及んだ部分は架橋するのでこの部分は現像液に不溶性を示す変性層に変換される。レジスト層17を現像液で除去する。パターン15aと変性層とから成る所望のパターンが得られる。



11: 下地 13: 一方の因子 (例えば酸発生剤)
15: 第1のパターン形成材 (ポジ型レジスト)



13a: 一方の因子 (酸) 15a: 第1のパターン



17: 所定の第2のパターン形成材の層 (SAL-601 の層)

第一発明の第1実施例の説明に供する工程図 (その1)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下地上に所望のパターンを形成するに当たり、

前記下地上に、前記所望のパターンに対し所定関係の形状の第1のパターンであってこの上に後に形成される第2のパターン形成材の層の一部を該第2のパターン形成材の溶解液に不溶とする一方の因子を含む第1のパターンを、形成する工程と、

該第1のパターンの形成が済んだ前記下地上に、該第1のパターンを覆うように第2のパターン形成材の層であって該層を前記溶解液に不溶とする他方の因子を含む第2のパターン形成材の層を、形成する工程と、

少なくとも該第2のパターン形成材の層の、前記第1のパターンとの界面から所定厚さ部分までを、前記一方の因子及び他方の因子の作用により、前記第2のパターン形成材の溶解液に対し不溶性を示す変性層に変換する工程と、

該変性層が形成された第2のパターン形成材の層の変性層以外の部分を前記溶解液により溶解して、所望のパターンとしての、前記第1のパターン及び前記変性層から成るパターンを得る工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】 請求項1に記載のパターン形成方法において、

前記一方の因子を、前記第2のパターン形成材の層を不溶化し得る物質若しくはそのような物質に変化する物質としたことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項3】 請求項1に記載のパターン形成方法において、

前記一方の因子を酸又は酸発生剤とし、前記他方の因子を含む前記第2のパターン形成材を酸の作用により前記溶解液に不溶化する材料としたことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項4】 請求項1に記載のパターン形成方法において、

前記一方の因子を塩基とし、前記他方の因子を含む前記第2のパターン形成材を塩基の作用により前記溶解液に不溶化する材料としたことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項5】 請求項1に記載のパターン形成方法において、

前記一方の因子及び前記他方の因子を、前記第1のパターンと前記第2のパターン形成材の層との境界領域に両者のミキシング層であって前記現像液に不溶なミキシング層を形成し得る因子としたことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項6】 請求項1に記載のパターン形成方法において、

前記一方の因子を含む前記第1のパターンは、該一方の因子を予め含む第1のパターン形成材をパターンニングす

2

ることにより形成するか、または、前記一方の因子を予め含まない第1のパターン形成材をパターンニングした後これに前記一方の因子を導入することにより形成することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】 請求項1に記載のパターン形成方法において、

前記変性層の形成は、前記第1のパターン及び第2のパターン形成材の層の形成の終えた試料に熱を加えることにより行い、該変性層の厚さを該熱の印加条件によって制御することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項8】 透過領域の内側に透過領域を決定する遮光パターンに沿って位相シフトを具える位相シフト法用ホトマスクを形成する方法において、

位相シフト法形成用の位相シフト形成材上に遮光パターン形成用の薄膜を形成する工程と、

該遮光パターン形成用の薄膜上に、遮光パターン形成用マスクとしての第1のパターンであってこの上に後に形成される第2のパターン形成材の層の一部を該第2のパターン形成材の溶解液に不溶とする一方の因子を含む第1のパターン若しくは該一方の因子を含まない第1のパターンを、形成する工程と、

該第1のパターンをマスクとして前記遮光パターン形成用の薄膜をパターンニングして遮光パターンを得る工程と、

該遮光パターンの形成の済んだ試料上に、前記第1のパターンが前記一方の因子を含まない場合は該パターンに該一方の因子を導入した後、前記第1のパターンを覆うように第2のパターン形成材の層であって該層を前記溶解液に不溶とする他方の因子を含む第2のパターン形成材の層を、形成する工程と、

少なくとも該第2のパターン形成材の層の、前記第1のパターンとの界面から所定厚さ部分までを前記一方の因子及び他方の因子を利用して、前記第2のパターン形成材の溶解液に対し不溶性を示す変性層に変換する工程と、

該変性層が形成された第2のパターン形成材の層の変性層以外の部分を前記溶解液により溶解し、前記第1のパターン及び前記変性層から成る位相シフト法形成用マスクパターンを得る工程と、

該位相シフト法形成用マスクパターンをマスクとして前記位相シフト法形成材をパターンニングして位相シフトを得る工程とを含むことを特徴とする位相シフト法用ホトマスクの形成方法。

【請求項9】 位相シフトのエッジ部が露光光の位相のシフト量を段階的とするために段階的に異なる厚さとされている位相シフト法用ホトマスクを形成する方法において、

位相シフト法形成用の位相シフト形成材上に、位相シフトの第1の厚さの部分を得るためのマスクとしての第1のパターンであってこの上に後に形成される第2のパター

ン形成材（例えば第2のパターン形成材の溶媒）によって溶解される恐れがある場合は第1のパターンに対し不溶化処理を行うのが良い。この不溶化処理は第1のパターンに対し熱を加えるとか紫外線を照射するなどの処理を行うこと好ましくは過度に行うことにより可能である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】また、この第一発明の実施に当たり、前述の第1のレジストパターンを形成する工程後に、該第1のレジストパターン中に酸を発生させる工程を含んでも良い。具体的には第1のパターン形成材を酸若しくは酸発生剤を含むレジスト例えばノボラックーキノンジアジド系のレジストとしても良い。また、前述の第1のレジストパターンを形成する工程後に、該第1のレジストパターン中に酸を導入する工程を含んでも良い。ここでは、一方の因子を酸又は酸発生剤としている。このように、前述の一方の因子を含む前述の第1のパターンは、該一方の因子を予め含む第1のパターン形成材（例えば上述の、酸若しくは酸発生剤を含むノボラックーキノンジアジド系のレジスト）をパターンニングすることにより形成しても良く、または、前記一方の因子を予め含まない第1のパターン形成材（例えばノボラックーキノンジアジド系のレジスト）をパターンニングした後にこれに該一方の因子（例えば酸）を導入することにより形成しても良い。また、前述の第2のレジストは、ネガ型レジストとしても良い。例えば、このネガ型レジストを酸の作用により現像液に対し不溶化する化学増幅型レジストとすることができる。或いは、第1の及び第2のパターン形成材共に同じもの例えば化学増幅型のレジストとしても良い。また、前述の第2のレジストは、酸により架橋反応するレジストとしても良い。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】または、前述の第1のレジストパターンを形成する工程後に、該第1のレジストパターン中に塩基を導入する工程を含んでも良い。ここでは、一方の因子を塩基としている。また、前述の第2のレジストはポジ型レジストであり、及び該第2のレジストで覆う工程後に、該第2のレジスト中に酸を発生させる工程を含んでも良い。または、前述の一方の因子及び前述の他方の因子を、前述の第1のパターンと前述の第2のパターン形成材の層との境界領域に両者のミキシング層を形成し得る因子とできる。例えば、第1のパターン形成

材料が溶質及び溶媒で構成されている場合のこれら溶質及び溶媒のいずれか一方または双方はミキシング層を形成し得る一方の因子と考えることができ、また、第2のパターン形成材料が溶質及び溶媒で構成されている場合のこれら溶質及び溶媒のいずれか一方または双方はミキシング層を形成し得る他方の因子と考えることができる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】削除

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】削除

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】なお、これらホトマスクの形成方法の実施に当たり、第1のパターン形成材や第2のパターン形成材の選択は第一発明と同様に行うことができる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】1. 第一発明の説明

1-1. 第1実施例

先ず、第1のレジストパターン（以後、第1のパターンとも称する。）形成材として酸発生剤を含むポジ型レジストを用い、第2のレジスト（以後、第2のパターン形成材とも称する。）として酸の作用により架橋する化学増幅型のレジストを用いて、ラインアンドスペースパターン形成用のレジストパターンを形成する例を説明する。図1（A）～（C）及び図2（A）及び（B）はその説明に供する工程図である。いずれも試料を基板の厚み方向に沿って切った断面図によって示したものである（以下の各図において同じ。）。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】半導体基板（以後、下地とも称する。）としての例えばシリコン基板11上に、酸発生剤13としてこの場合オニウム塩を0.1重量%含んだi線用ポジ型レジスト（FHi-3950と称されるノボラックーキノンジアジド系レジスト（富士ハント社製））の層1

5を形成する(図1(A))。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】次に、この試料上に、第1のパターン15aを覆うように、第2のパターン形成材として、酸の作用により架橋する化学増幅型のレジストであるネガ型のSAL-601と称されるシップレー社製のレジストの層17を形成する(図1(C))。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】次に、変性層19が形成されたSAL-601の層17の変性層19以外の部分、すなわち第2のパターン形成材のうち熱処理後でも現像液に対して溶解性の高い部分をSAL-601の現像液により溶解して、第1のパターン15a及び変性層19で構成されるライン部を有する所望のラインアンドスペースパターン21が得られる(図2(B))。このラインアンドスペースパターン21のライン部の幅をSEM測長機S-6100(日立製)により測定したところ、 $0.65\mu\text{m}$ になっていることが判った。したがって、ライン部の幅が $0.5\mu\text{m}$ であった第1のパターン15aのライン部をこの第1実施例の条件では $0.15\mu\text{m}$ 太らせることができることがわかる。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】1-2. 第2実施例

上述の第1実施例では第1のパターン形成材に予め酸発生剤(一方の因子、つまり第2のパターン形成材の層の一部を第2のパターン形成材の溶解液に不溶とする、第1のパターン中に含まれる因子)を含ませおきこの形成材をパターンニングして第1のパターンを得ていた。しかし一方の因子を予め含まない第1のパターン形成材をパターンニングしこれに一方の因子を後から含ませるようにして第1のパターンを形成しても良い。この第2実施例はその例である。ただし、この第2実施例もラインアンドスペースパターンを形成する例で説明する。図3

(A)～(C)はその要部説明に供する工程図である。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】その後、この試料上に、図示せずも、塩基の作用により現像液に不溶化する第2のパターン形成材としてこの第3実施例では化学増幅型のポジ型レジストWKR-TP-1(和光純薬製)を塗布し、次に、このレジスト全面に上記紫外線照射装置FX-20000V(ウシオ製)を用い波長 $220\sim 400\text{nm}$ の紫外線を照射して、酸を発生させる。続いて、この試料をホットプレート上で 100°C の温度で1分間加熱し、その後、現像液により現像する。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】次に、この試料上にエスペイサー100の層23をスピコート法により形成する。次に、この試料を 110°C の温度で2分間加熱する。エスペイサー100中の酸はこの加熱処理において予備パターン51b中に拡散するので、予備パターン51bは一方の因子である酸を含む第1のパターン51xになる(図9(A))。なお、不要となったエスペイサー100の層23を水により除去する。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正内容】

【0077】先ず、ホトマスク形成用基板としての例えば石英ガラス基板41上に導電性膜43、位相シフト形成材としてのSOG膜45をこの順に具えるブランクス49を用意する。そして、このブランクス49のSOG膜45上に第1のパターン形成材としてこの場合CMS-EXと称される電子線レジスト(東ソ製)から成り、位相シフトの第1の厚さの部分を得るための第1のパターン71であって未だこの発明で言う一方の因子を含まない第1のパターン71(以下、「予備パターン71」という。)を得る(図14(A))。なお、この実施例では予備パターン71は幅が $1\mu\text{m}$ のラインパターンとしている。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第6部門第2区分
【発行日】平成13年1月12日(2001. 1. 12)

【公開番号】特開平6-250379
【公開日】平成6年9月9日(1994. 9. 9)
【年通号数】公開特許公報6-2504
【出願番号】特願平5-37616
【国際特許分類第7版】

G03F 1/08
H01L 21/027

【F I】
H01L 21/30 301 P
G03F 1/08 A
H01L 21/30 311 W

【手続補正書】
【提出日】平成12年2月3日(2000. 2. 3)
【手続補正1】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】特許請求の範囲
【補正方法】変更
【補正内容】
【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板に第1のレジストパターンを形成する工程と、
該第1のレジストパターンを第2のレジストで覆う工程と、
該第2のレジストとそれで覆われた前記第1のレジストパターンとを熱処理する工程と、
特定の溶媒を用いて、該第2のレジストのうち該熱処理後でもこの溶媒に対して溶解性の高い部分を溶解して選択的に除去する工程とを有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】 請求項1に記載のパターン形成方法において、
前記第1のレジストパターンを形成する工程後に、該第1のレジストパターン中に酸を発生させる工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項3】 請求項1に記載のパターン形成方法において、
前記第1のレジストパターンを形成する工程後に、該第1のレジストパターン中に酸を導入する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載のパターン形成方法において、
前記第2のレジストは、ネガ型レジストであることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載のパターン形成方法において、

前記第2のレジストは、酸により架橋反応するレジストであることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項6】 請求項1に記載のパターン形成方法において、
前記第1のレジストパターンを形成する工程後に、該第1のレジストパターン中に塩基を導入する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】 請求項1又は6に記載のパターン形成方法において、
前記第2のレジストはポジ型レジストであり、及び該第2のレジストで覆う工程後に、該第2のレジスト中に酸を発生させる工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項8】 透過領域の内側に透過領域を決定する遮光パターンに沿って位相シフトを具える位相シフト法用ホトマスクを形成する方法において、
位相シフト形成用の位相シフト形成材上に遮光パターン形成用の薄膜を形成する工程と、
該遮光パターン形成用の薄膜上に、遮光パターン形成用マスクとしての第1のパターンであってこの上に後に形成される第2のパターン形成材の層の一部を該第2のパターン形成材の溶解液に不溶とする一方の因子を含む第1のパターン若しくは該一方の因子を含まない第1のパターンを、形成する工程と、
該第1のパターンをマスクとして前記遮光パターン形成用の薄膜をパターンニングして遮光パターンを得る工程と、
該遮光パターンの形成の済んだ試料上に、前記第1のパターンが前記一方の因子を含まない場合は該パターンに該一方の因子を導入した後、前記第1のパターンを覆うように第2のパターン形成材の層であって該層を前記溶解液に不溶とする他方の因子を含む第2のパターン形成材の層を、形成する工程と、

少なくとも該第2のパターン形成材の層の、前記第1のパターンとの界面から所定厚さ部分までを前記一方の因子及び他方の因子を利用して、前記第2のパターン形成材の溶解液に対し不溶性を示す変性層に変換する工程と、

該変性層が形成された第2のパターン形成材の層の変性層以外の部分を前記溶解液により溶解し、前記第1のパターン及び前記変性層から成る位相シフト形成用マスクパターンを得る工程と、

該位相シフト形成用マスクパターンをマスクとして前記位相シフト形成材をパターンニングして位相シフトを得る工程とを含むことを特徴とする位相シフト法用ホトマスクの形成方法。

【請求項9】 位相シフトのエッジ部が露光光の位相のシフト量を段階的とするために段階的に異なる厚さとされている位相シフト法用ホトマスクを形成する方法において、

位相シフト形成用の位相シフト形成材上に、位相シフトの第1の厚さの部分を得るためのマスクとしての第1のパターンであってこの上に後に形成される第2のパターン形成材の層の一部を該第2のパターン形成材の溶解液に不溶とする一方の因子を含む第1のパターン若しくは該一方の因子を含まない第1のパターンを、形成する工程と、

該第1のパターンをマスクとして前記位相シフト形成材の該第1のパターンから露出する部分を第2の厚さとなるまでエッチングする工程と、

該エッチングの済んだ試料上に、前記第1のパターンが前記一方の因子を含まない場合は該パターンに該一方の因子を導入した後、前記第1のパターンを覆うように第2のパターン形成材の層であって該層を前記溶解液に不溶とする他方の因子を含む第2のパターン形成材の層を、形成する工程と、

少なくとも該第2のパターン形成材の層の、前記第1のパターンとの界面から所定厚さ部分までを、前記一方の因子及び他方の因子を利用して、前記第2のパターン形成材の溶解液に対し不溶性を示す変性層に変換する工程と、

該変性層が形成された第2のパターン形成材の層の変性層以外の部分を前記溶解液により溶解し、前記第1のパターン及び前記変性層から成る第2のパターンを得る工程と、

該第2のパターンをマスクとして前記位相シフト形成材を第3の厚さとなるまで若しくは裏面に至るまでエッチングする工程とを含むことを特徴とする位相シフト法用ホトマスクの形成方法。

【請求項10】 請求項8または9に記載の位相シフト法用ホトマスクの形成方法において、前記位相シフト形成材を、ホトマスク形成用基板または、ホトマスク形成用基板上に形成された位相シフト形

成用の薄膜としたことを特徴とする位相シフト法用ホトマスクの形成方法。

【請求項11】 請求項8または9に記載の位相シフト法用ホトマスクの形成方法において、前記変性層の形成に当たり、請求項2～7のいずれか1項に記載の方法を用いることを特徴とする位相シフト法用ホトマスクの形成方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】この第一発明の目的の達成を図るため、この第一発明のパターン形成方法によれば、半導体基板に第1のレジストパターンを形成する工程と、該第1のレジストパターンを第2のレジストで覆う工程と、該第2のレジストとそれで覆われた前記第1のレジストパターンとを熱処理する工程と、特定の溶媒を用いて、該第2のレジストのうち該熱処理後でもこの溶媒に対して溶解性の高い部分を溶解して選択的に除去する工程とを有することを特徴とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】ここで、半導体基板（以後、下地とも称する。）とは、パターンを形成したい種々のものとできる。また第1のレジストパターン（以後、第1のパターンとも称する。）は、変性層が形成された後に、第1のパターン及びこの変性層によって所望のパターンが得られるよう予め定めて形成する。例えば所望のパターンに相似する形状を有したものとできる。ここで変性層とは、特定の溶媒、例えば第2のレジスト（以後、第2のパターン形成材とも称する。）の溶解液に対し、不溶性を示す層、つまり、第2のパターン形成材のうち熱処理後でもこの溶媒に対して溶解性の高い部分以外の部分のことを意味する。この変性層は、一方の因子及び他方の因子の相互作用を利用して形成する。ここで、一方の因子とは、第2のパターン形成材の層の一部を第2のパターン形成材の溶解液に不溶とする、第1のパターン中に含まれる因子のことを意味する。また、他方の因子とは、第2のパターン形成材の層の一部を第2のパターン形成材の溶解液に不溶とする、第2のパターン形成材中に含まれる因子のことを意味する。このとき、変性層の形成は、前述の第1のパターン及び第2のパターン形成材の層の形成を終えた試料に熱を加えることにより行い、該変性層の厚さを該熱の印加条件によって制御するのが好適である。なお、第1のパターンが第2のパター

3

ン形成材の層の一部を該第2のパターン形成材の溶解液に不溶とする一方の因子を含む第1のパターン若しくは該一方の因子を含まない第1のパターンを、形成する工程と、

該第1のパターンをマスクとして前記位相シフト形成材の該第1のパターンから露出する部分を第2の厚さとなるまでエッチングする工程と、

該エッチングの済んだ試料上に、前記第1のパターンが前記一方の因子を含まない場合は該パターンに該一方の因子を導入した後、前記第1のパターンを覆うように第2のパターン形成材の層であって該層を前記溶解液に不溶とする他方の因子を含む第2のパターン形成材の層を、形成する工程と、

少なくとも該第2のパターン形成材の層の、前記第1のパターンとの界面から所定厚さ部分までを、前記一方の因子及び他方の因子を利用して、前記第2のパターン形成材の溶解液に対し不溶性を示す変性層に変換する工程と、

該変性層が形成された第2のパターン形成材の層の変性層以外の部分を前記溶解液により溶解し、前記第1のパターン及び前記変性層から成る第2のパターンを得る工程と、

該第2のパターンをマスクとして前記位相シフト形成材を第3の厚さとなるまで若しくは裏面に至るまでエッチングする工程とを含むことを特徴とする位相シフト法用ホトマスクの形成方法。

【請求項10】 請求項8または9に記載の位相シフト法用ホトマスクの形成方法において、

前記位相シフト形成材を、ホトマスク形成用基板または、ホトマスク形成用基板上に形成された位相シフト形成用の薄膜としたことを特徴とする位相シフト法用ホトマスクの形成方法。

【請求項11】 請求項8または9に記載の位相シフト法用ホトマスクの形成方法において、

前記変性層の形成に当たり、請求項2～7のいずれか1項に記載の方法を用いることを特徴とする位相シフト法用ホトマスクの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、パターン形成方法及びこれを利用した位相シフト法用ホトマスクの形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リソグラフィ技術の分野においても半導体装置の高集積化に対応可能な微細なレジストパターンを形成する技術が種々提案されている。それらの中に、例えば文献（プロシーディング1991国際ナショナル

マイクロプロセスカンファレンス（Proc. of 1991 International MicroProcess Conference），pp145-152）に開示されている、CARL（Chemical Amplifica

4

tion of Resist Lines）と称される技術がある。この技術は、(1). 一般のリソグラフィ技術により形成したレジストパターンをさらにシリル化することでこのレジストパターンの体積を膨張させシリル化前の状態より太らせるか、(2). レジストを露光後にこのレジストをシリル化して露光部を太らせる技術である。この技術では、シリル化によってレジストパターンを太らせた分だけレジストパターンにおけるスペース部が狭くできる。すなわち、露光・現像のみで形成されるレジストパターンに比べ、小さなホールパターンを形成でき、また、同じピッチでも線幅自体が太い配線（換言すれば配線抵抗が低い配線）を形成できた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述のCARL技術の場合、シリル化のために特殊なレジストを使用する必要がある。半導体装置の製造においては一度形成したレジストパターンを汎用の材料を使用し太らせることができた方が好ましい場合が多いので改善が望まれる。

【0004】また、上述のCARL技術では得られるレジストパターンはSiO₂系のものとなるので例えばSiO₂膜をエッチング加工しようとした場合はレジストパターン及び被エッチング物（SiO₂膜）間の選択比がとれない。このため、SiO₂膜をエッチング加工する場合はシリル化されるレジストの下層に他のレジストを形成しておくいわゆる2層レジストプロセスが必要である。この点からも、一度形成したレジストパターンを太らせることをシリル化以外の方法でも行える方法が望まれる。

【0005】この出願はこのような点に鑑みなされたものであり従ってこの出願の第一発明の目的は、露光現像により得られたパターンを太らせて所望のパターンを得ることをより汎用性良く行えるパターン形成方法を提供することにある。また、この出願の第二発明の目的は、第一発明の方法を利用したRim型の位相シフト法用ホトマスクの形成方法を提供することにある。また、この出願の第三発明の目的は第一発明の方法を利用した多段型の位相シフト法用ホトマスクの形成方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】この第一発明の目的の達成を図るため、この第一発明によれば、下地上に所望のパターンを形成するに当たり、前述の下地上に、前述の所望のパターンに対し所定関係の形状の第1のパターンであってこの上に後に形成される第2のパターン形成材の層の一部を該第2のパターン形成材の溶解液に不溶とする一方の因子を含む第1のパターンを、形成する工程と、該第1のパターンの形成が済んだ前述の下地上に、該第1のパターンを覆うように第2のパターン形成材の層であって該層を前述の溶解液に不溶とする他方の因子

5

を含む第2のパターン形成材の層を、形成する工程と、少なくとも該第2のパターン形成材の層の、前述の第1のパターンとの界面から所定厚さ部分までを、前述の一方の因子及び他方の因子を利用して、前述の第2のパターン形成材の溶解液に対し不溶性を示す変性層に変換する工程と、該変性層が形成された第2のパターン形成材の層の変性層以外の部分を前述の溶解液により溶解し、所望のパターンとしての、前述の第1のパターン及び前述の変性層から成るパターンを得る工程とを含むことを特徴とする。

【0007】ここで、下地とは、パターンを形成したい種々のものとできる。また所望のパターンに対し所定関係の形状の第1のパターンとは、上述の変性層が形成された後に第1のパターン及びこの変性層によって所望のパターンが得られるよう予め定められるものをいう。例えば所望のパターンに相似する形状を有したものとできる。なお、第1のパターンが第2のパターン形成材(例えば第2のパターン形成材の溶媒)によって溶解される恐れがある場合は第1のパターンに対し不溶化処理を行うのが良い。この不溶化処理は第1のパターンに対し熱を加えるとか紫外線を照射するなどの処理を行うこと好ましくは過度に行うことにより可能である。

【0008】また、この第一発明の実施に当たり、前述の一方の因子を酸又は酸発生剤とし、前述の他方の因子を含む前述の第2のパターン形成材を酸の作用により前述の溶解液に不溶化する材料とすることができる。具体的には第1のパターン形成材を酸若しくは酸発生剤を含むレジスト例えばノボラック-キノンジアジド系のレジストとし、第2のパターン形成材を酸の作用により現像液に対し不溶化する化学増幅型レジストとすることができる。或いは、第1の及び第2のパターン形成材共に同じもの例えば化学増幅型のレジストとしても良い。

【0009】または、前述の一方の因子を塩基とし、前述の他方の因子を含む前述の第2のパターン形成材を塩基の作用により前述の溶解液に不溶化する材料とすることもできる。または、前述の一方の因子及び前述の他方の因子を、前述の第1のパターンと前述の第2のパターン形成材の層との境界領域に両者のミキシング層を形成し得る因子とできる。例えば、第1のパターン形成材料が溶質及び溶媒で構成されている場合のこれら溶質及び溶媒のいずれか一方または双方はミキシング層を形成し得る一方の因子と考えることができ、また、第2のパターン形成材料が溶質及び溶媒で構成されている場合のこれら溶質及び溶媒のいずれか一方または双方はミキシング層を形成し得る他方の因子と考えることができる。

【0010】なお、前述の一方の因子を含む前述の第1のパターンは、該一方の因子を予め含む第1のパターン形成材(例えば上述の、酸若しくは酸発生剤を含むノボラック-キノンジアジド系のレジスト)をパターンニングすることにより形成しても良く、または、前記一方の因

6

子を予め含まない第1のパターン形成材(例えばノボラック-キノンジアジド系のレジスト)をパターンニングした後にこれに該一方の因子(例えば酸)を導入することにより形成しても良い。

【0011】また、前述の変性層の形成は、前述の第1のパターン及び第2のパターン形成材の層の形成の終えた試料に熱を加えることにより行い、該変性層の厚さを該熱の印加条件によって制御するのが好適である。

【0012】また、この出願の第二発明によれば、透過領域の内側に透過領域を決定する遮光パターンに沿って位相シフトを具える(換言すれば位相シフト上に遮光パターンであってその少なくとも一部のエッジが前述の位相シフトの領域内に納まっている遮光パターンを具える)いわゆるRim型と称される位相シフト法用ホトマスクを形成する方法において、位相シフト形成用の位相シフト形成材上に遮光部形成用の薄膜を形成する工程と、遮光部形成用の薄膜上に、遮光部形成用マスクとしての第1のパターンであってこの上に後に形成される第2のパターン形成材の層の一部を該第2のパターン形成材の溶解液に不溶とする一方の因子を含む第1のパターン若しくは該一方の因子を含まない第1のパターンを、形成する工程と、該第1のパターンをマスクとして前述の遮光部形成用の薄膜をパターンニングして遮光部を得る工程と、該遮光部の形成の済んだ試料上に、前記第1のパターンが前記一方の因子を含まない場合は該パターンに該一方の因子を導入した後、前述の第1のパターンを覆うように第2のパターン形成材の層であって該層を前述の溶解液に不溶とする他方の因子を含む第2のパターン形成材の層を、形成する工程と、少なくとも該第2のパターン形成材の層の、前述の第1のパターンとの界面から所定厚さ部分までを前述の一方の因子及び他方の因子を利用して、前述の第2のパターン形成材の溶解液に対し不溶性を示す変性層に変換する工程と、該変性層が形成された第2のパターン形成材の層の変性層以外の部分を前述の溶解液により溶解し、前述の第1のパターン及び前述の変性層から成る位相シフト形成用マスクパターンを得る工程と、該位相シフト形成用マスクパターンをマスクとして前述の位相シフト形成材をパターンニングして位相シフトを得る工程とを含むことを特徴とする。

【0013】また、この出願の第三発明によれば、位相シフトのエッジ部が露光光の位相のシフト量を段階的とするために段階的に異なる厚さとされているいわゆる多段型と称される位相シフト法用ホトマスクを形成する方法において、位相シフト形成材上に、位相シフトの第1の厚さの部分を得るためのマスクとしての第1のパターンであってこの上に後に形成される第2のパターン形成材の層の一部を該第2のパターン形成材の溶解液に不溶とする一方の因子を含む第1のパターン若しくは該一方の因子を含まない第1のパターンを、形成する工程と、該第1のパターンをマスクとして前述の位相シフト形成

材の該第1のパターンから露出する部分を第2の厚さとなるまでエッチングする工程と、該エッチングの済んだ試料上に、前記第1のパターンが前記一方の因子を含まない場合は該パターンに該一方の因子を導入した後、該第1のパターンを覆うように第2のパターン形成材の層であって該層を前述の溶解液に不溶とする他方の因子を含む第2のパターン形成材の層を、形成する工程と、少なくとも該第2のパターン形成材の層の、前述の第1のパターンとの界面から所定厚さ部分までを、前述の一方の因子及び他方の因子を利用して、前述の第2のパターン形成材の溶解液に対し不溶性を示す変性層に変換する工程と、該変性層が形成された第2のパターン形成材の層の変性層以外の部分を前述の溶解液により溶解し、前述の第1のパターン及び前述の変性層から成る第2のパターンを得る工程と、該第2のパターンをマスクとして前述の位相シフト形成材を第3の厚さとなるまで若しくは裏面に至るまでエッチングする工程とを含むことを特徴とする。

【0014】なお、これらホトマスクの形成方法の実施に当たり、第1のパター形成材や第2のパターン形成材の選択は第一発明と同様に行うことができる。

【0015】

【作用】この出願の第一発明の構成によれば、所定の一方の因子を含む第1のパターンと所定の他方の因子を含む第2のパターン形成材の層との相互作用を利用してこの第1のパターンの周囲にこの第1のパターンを太らせるための新たな層としての変性層が形成される。この際の一方の因子及び他方の因子の組み合わせは種々考えられるので、一度形成したレジストパターンを太らせることをより汎用性良く行える。さらに、この変性層は、第1のパターンに対しセルフアライン的に形成できるので、所望のパターンが得られ易いと考えられる。

【0016】また、変性層を形成するための因子としての、酸、酸発生剤、塩基、または、ミキシング層形成因子は、熱により制御し易い因子であるので、変性層の形成を簡易に行え、しかも、変性層の膜厚制御を実用的なものとする。

【0017】また、この出願の第二発明の位相シフト法用ホトマスクの形成方法によれば、遮光部形成用のマスクパターンを形成した後このマスクパターンを基に位相シフト形成用のマスクパターンをセルフアライン的に形成できる。

【0018】また、この出願の第三発明の位相シフト法用ホトマスクの形成方法によれば、位相シフトの最も厚さが厚い部分を形成するためのマスクパターンを形成した後このマスクパターンを基に順次厚みの異なる部分を形成するためのマスクパターンをセルフアライン的にそれぞれ形成できる。

【0019】

【実施例】以下、図面を参照してこの出願の第一～第三

の各発明の実施例についてそれぞれ説明する。しかしながら、説明に用いる各図はこの発明を理解できる程度に、各構成成分の寸法、形状、および配置関係を概略的に示してあるにすぎない。また、各図において同様な構成成分については同一の符号を付して示してある。また、以下の説明で述べる使用材料及びその使用量、使用装置、また、膜厚、温度、時間などはこれらの発明の範囲内の一例にすぎない。

【0020】1. 第一発明の説明

1-1. 第1実施例

先ず、第1のパターン形成材として酸発生剤を含むポジ型レジストを用い、第2のパターン形成材として酸の作用により架橋する化学増幅型のレジストを用いて、ラインアンドスペースパターン形成用のレジストパターンを形成する例を説明する。図1(A)～(C)及び図2

(A)及び(B)はその説明に供する工程図である。いずれも試料を基板の厚み方向に沿って切った断面図によって示したものである(以下の各図において同じ。)

【0021】下地としての例えばシリコン基板11上に、酸発生剤13としてこの場合オニウム塩を0.1重量%含んだi線用ポジ型レジスト(FHi-3950と称されるノボラックーキノンジアジド系レジスト(富士ハント社製))の層15を形成する(図1(A))。

【0022】次に、このレジスト層13に露光前ベークを実施し、その後、露光及び現像を行い、第1のパターンとしてラインアンドスペースパターン15aを得る。この実施例では、ライン部の幅 W_1 、スペース部の幅 W_2 (図1(B)参照)がいずれも $0.5\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターン15aを形成している。

【0023】次に、この第1のパターン15a形成済みの試料に対し波長 $200\sim 400\text{nm}$ の紫外線(露光光より短い波長の紫外線が良い。)を適当な光量となるよう照射する。この紫外線照射によって、第1のパターン15aは、後に形成される第2のパターン形成材としてのSAL-601(詳細は後述する)の溶媒に対し不溶性を示すようになる。また、第1のパターン15a中に含まれていた酸発生剤13はこの紫外線照射によって酸13aを発する(図1(B))。なお、図1(B)においては、発明の原理の説明の都合上酸発生剤13と酸13aとが共存しているような模式図を示しているが第1のパターン15a内の状態はこれに限られない。

【0024】次に、この試料上に、第1のパターン15aを覆うように、酸の作用により架橋する化学増幅型のレジストとしてSAL-601と称されるシップレー社製のレジストの層17を形成する(図1(C))。

【0025】次に、SAL-601の層17の形成の済んだ試料を 100°C の温度で1分間熱処理する。第1のパターン15a中に生じていた酸13aはこの熱処理においてSAL-601の層17の熱処理条件に応じた距離拡散する。このため、SAL-601の層17の酸1

3aが及んだ部分は架橋するのでこの部分はSAL-601の現像液（溶解液）に不溶性を示す変性層19に変換される（図2（A））。

【0026】次に、変性層19が形成されたSAL-601の層17の変性層19以外の部分をSAL-601の現像液により溶解して、第1のパターン15a及び変性層19で構成されるライン部を有する所望のラインアンドスペースパターン21が得られる（図2（B））。このラインアンドスペースパターン21のライン部の幅をSEM則長機S-6100（日立製）により測定したところ、0.65μmになっていることが判った。したがって、ライン部の幅が0.5μmであった第1のパターン15aのライン部をこの第1実施例の条件では0.15μm太らせることができることがわかる。

【0027】なお、この第1実施例とは別に、SAL-601の層17の形成後であって現像前に行う熱処理の条件を種々に設定してそれぞれパターン21を形成し、それぞれの場合のラインアンドスペースパターン21のライン部の幅をそれぞれ調べたところ、熱処理温度や熱処理時間を変更することによりライン部の太り具合（すなわち変性層19の厚さ）を制御できることが判った。例えば、上記実施例において100℃の温度で1分間の熱処理を110℃の温度で1分間に変更した場合ライン部の幅は0.7μmとなり第1のパターン15aのライン部幅に対し0.2μm太らせることが判った。

【0028】1-2. 第2実施例

上述の第1実施例では第1のパターン形成材に予め酸発生剤（一方の因子）を含ませておきこの形成材をパターンニングして第1のパターンを得ていた。しかし一方の因子を予め含まない第1のパターン形成材をパターンニングしこれに一方の因子を後から含ませるようにして第1のパターンを形成しても良い。この第2実施例はその例である。ただし、この第2実施例もラインアンドスペースパターンを形成する例で説明する。図3（A）～（C）はその要部説明に供する工程図である。

【0029】先ず、下地としてのシリコン基板11に第1実施例でも使用した富士ハント社製のFHi-3950と称されるレジストの層15を例えば1μmの厚さに形成する（図示せず）。次にこの試料をホットプレート上で95℃の温度で90秒加熱して露光前ベークを行い、その後、i線ステッパNSR17E（ニコン製）により露光する。次に、この試料をホットプレート上で110℃の温度で90秒加熱して露光後ベークを行い、その後、現像する。これにより、一方の因子が含まれていない第1のパターン15x（以下、「予備パターン15x」と呼ぶ。）を得る（図3（A））。なお、この場合予備パターン15xは、ライン部の幅、スペース部の幅がいずれも0.5μmのラインアンドスペースパターンとした。

【0030】次に、この予備パターン15xを硬化させ

る処理を行う。これは、後に用いられるエスペイサー100（詳細は後述する。）により予備パターン15xの形状がくずれるのを防止するためである。この硬化処理を、この実施例では、水銀ランプからの波長220～400nmの輝線を試料に照射しながらこの試料を190℃の温度に加熱することにより行う。この処理時間は2分間とした。また、紫外線照射はFX20000Vと称される装置（ウシオ製）により行った。なお、予備パターンのパターンくずれの心配が無い場合は硬化処理は勿論不要である。

【0031】次に、この予備パターン15xに一方の因子としてこの場合酸を含ませるために、予備パターン15xの形成の済んだ試料上に一方の因子13（この場合酸）を含んでいる他の物質の層23を形成する（図3（B））。この実施例ではエスペイサー100と称される酸を含む導電性膜形成材（昭和電工製）をスピンコート法により2000回転/分の塗布条件で塗布してこの層23を形成した。次に、この試料をホットプレート上で100℃の温度で1分間加熱する。エスペイサー100中の酸はこの加熱処理において予備パターン15x中に拡散するので、予備パターン15xは一方の因子13を含む第1のパターン15aになる（図3（C））。なお、不要となったエスペイサー100の層23を水により除去する。

【0032】その後は、第1実施例の図1（B）～図2（B）を用いて説明した処理と同様な処理を行う。これにより、第1のパターンを所望通り太らせることができる。

【0033】1-3. 第3実施例

上述の第1及び第2実施例では一方の因子として酸を用い、第2のパターン形成材として酸の作用により架橋するレジストを用いていたが、一方の因子を塩基とし、第2のパターン形成材を塩基の作用により第2のパターン形成材の溶解液に不溶化する材料としてもこの発明は成立する。この第3実施例はその例である。ただし、この第3実施例も、ラインアンドスペースパターンを形成する例で説明する。図4はその要部説明に供する工程図である。

【0034】先ず、第2実施例の図3（A）を用いて説明した手順と同様な手順により下地11上に予備パターン15xを形成し、さらに、第2実施例で説明したと同様な手順によりこの予備パターン15xの硬化処理を行う（図4（A））。

【0035】次に、この試料上に一方の因子（塩基）25としてこの場合アミン系物質であるヘキサメチルジシラザンを含む液27（この場合東京応化工業（株）のOAP）をスピンコート法により塗布し自然放置する（図4（B））。この一連の処理の際、一方の因子27としてのヘキサメチルジシラザンは予備パターン15x中に導入されるので予備パターン15xは一方の因子としての

ヘキサメチルジシラザンを含む第1のパターン15aになる(図4(C))。

【0036】その後、この試料上に、図示せずも、塩基の作用により現像液に不溶化する第2のパターン形成材としてこの第3実施例では化学増幅型のポジ型レジストWKR-TP-1(和光純薬製)を塗布し、次に、このレジスト全面に上記紫外線照射装置FX-2000OV(ウシオ製)を用い波長220~400nmの紫外線を照射する。続いて、この試料をホットプレート上で100℃の温度で1分間加熱し、その後、現像液により現像する。

【0037】WKR-TP-1レジストは、ポジ型の化学増幅型のレジストであるので紫外線を照射された部分で酸が発生しこの部分が現像液に溶解するはずであるから、この第3実施例のごとく紫外線を全面照射しその後現像したなら本来はこのレジスト層はすべて溶解されてしまうはずである。しかし、この第3実施例では、第1のパターン15a中のヘキサメチルジシラザン(一方の因子)27がポジ型レジストWKR-TP-1の層中に上記100℃1分間の熱処理においてこの熱処理条件に応じた距離まで拡散しているので、ヘキサメチルジシラザンが拡散した領域ではこのヘキサメチルジシラザンが上記発生した酸を失活させる。このため、WKR-TP-1の層の、ヘキサメチルジシラザンが拡散した領域は、WKR-TP-1の現像液に対し不溶化する。すなわち、変性層が形成されるメカニズムは第1及び第2実施例と違うものの、第1、第2実施例同様に変性層が得られる。したがって、第1のパターン15aをこの変性層によって太らせることができる。

【0038】1-4. 第4実施例
予備パターン15xが形成された下地11にOAP蒸気を吹きつけることによりヘキサメチルジシラザンを予備パターン15xに導入したこと以外は、第3実施例と同様な手順でパターン形成を行う。なお、OAP蒸気の吹きつけは、この実施例の場合、東京エレクトロン製のMKIIと称されるコータにOAPを入れこれをN₂(窒素)によってバブリングしてOAP蒸気を生成することにより行った。

【0039】この第4実施例の場合も第3実施例と同様に第1のパターンを太らせ得ることがわかった。

【0040】1-5. 第5実施例
第1のパターン形成材と第2のパターン形成材を同一の物とした場合も材料の選択を適正に行い適正な処理を行うことでこの発明は成立する。この第5実施例はその例である。この第5実施例では第1及び第2のパターン形成材としてAZIN-4と称されるi線用のネガ型レジストであって化学増幅型のレジスト(ヘキスト製)をそれぞれ用いる。

【0041】先ず、図示せずも、下地としてのシリコン基板上にAZIN-4を所定膜厚に塗布しその後所定条

件による露光・現像などを行い第1のパターンとしてのラインアンドスペースパターンを形成する。

【0042】次に、この第1のパターンに対し再びi線を十分に照射する。これにより第1のパターン中には一方の因子としての酸がより十分に発生する。

【0043】次に、これから再度塗布されるAZIN-4によって第1のパターンが侵されることを防止するために、試料を180℃の温度で1分間加熱して第1のパターンをAZIN-4の溶媒に対し不溶化させる。

【0044】次に、この試料上全面にAZIN-4の層を形成する。その後、この試料を110℃の温度で1分間加熱する。第1のパターン中の酸はこのAZIN-4の層中にこの加熱処理条件に応じた距離拡散する。AZIN-4の層の酸が拡散した部分は、AZIN-4の現像液に対し不溶性を示す変性層になる。その後、現像を行う。AZIN-4の変性層以外の部分は現像の際に除去され変性層のみ残存する。したがって、第1~第4実施例同様この変性層により第1のパターンを太らせることができる。また、この場合は第2のパターン形成材の露光工程を不要にできる。

【0045】1-6. 第6実施例

上述の第1~第5の実施例では第1のパターン側から酸や塩基などの一方の因子を他方の因子を含む第2のパターン形成材の層中に拡散させ、これら因子の相互作用により変性層を形成していたが、第1のパターンと第2のパターン形成材との境界領域にこれら形成材の相互作用によりミキシング部を形成しそれにより変性層を構成することもできる。この第6実施例はその例である。図5(A)~(D)はその説明に供する要部工程図である。

【0046】下地としての例えばシリコン基板11上に富士ハント製のレジストFHi-3950を用い第1のパターン15aとしてこの場合も0.5μmのラインアンドスペースパターンを形成する(図5(A))。次に、この試料上に、第2のパターン形成材の層29としてPMMAをモノクロロベンゼンに溶解したものの層29を形成する(図5(B))。次にこの試料をホットプレート上で110℃の温度で5分間加熱する。この熱処理において、第1のパターン15a(FHi-3950の層)とPMMAをモノクロロベンゼンに溶解したものの層29との境界では両者のミキシング部31が形成されるのでこのミキシング部31で構成される変性層31が得られる(図5(C))。次に、PMMAをモノクロロベンゼンに溶解したものの層29をモノクロロベンゼンにより現像する。この現像においてミキシング部31はモノクロロベンゼンに溶解しないか溶解しずらくなっているため残存するので、第1のパターン15aはほぼミキシング部31の厚さ分太り、この結果所望のパターン33が得られる(図5(D))。なお、ほぼミキシング部31の厚さ分と述べたのは、第1のパターン15a側に生じるミキシング部はパターン太りに寄与しないか

らである。この第6実施例の条件では $0.5\mu\text{m}$ 幅であったライン部が $0.6\mu\text{m}$ の幅に太ることがわかった。

【0047】1-7. 第7実施例

第6実施例ではPMMAをモノクロロベンゼンに溶解したものを第2のパターン形成材としていた。この第7実施例ではその代わりに、ポリビニルアルコール水溶液を第2のパターン形成材として用い、その現像液を水とする。それ以外は以外第6実施例と同様な手順でパターン形成を行った。この場合も、 $0.5\mu\text{m}$ 幅であったライン部を $0.6\mu\text{m}$ の幅に太らせ得ることがわかった。

【0048】1-8. 第8～第14実施例

上述の第1～第7の各実施例ではラインアンドスペースパターンを形成する例を説明したが、第1～第7の実施例の方法は他の形状のパターン形成にも適用できる。その一例として、ホールパターンの形成を第1実施例の方法を用いて行う例を説明する。図6(A)～(C)と図7(A)及び(B)とはその説明に供する工程図である。

【0049】下地としての例えばシリコン基板11上に、酸発生剤13としてオニウム塩を 0.1 重量%含んだFHi-3950(富士ハント社製レジスト)の層15を形成する(図6(A))。

【0050】次に、このレジスト層13に露光前ベークを実施し、その後、露光及び現像を行い、第1のパターンとしてホールパターン15aを得る(図6(B))。なお、この実施例では穴の直径 ϕ (図6(B)参照)が $0.5\mu\text{m}$ のホールパターン15aを形成している。

【0051】次に、この第1のパターン15a形成済みの試料に対し波長 $200\sim 400\text{nm}$ の紫外線(露光光より短い波長の紫外線が良い。)を適当な光量となるよう照射する。この紫外線照射によって、第1のパターン15aは、後に形成される第2のパターン形成材としてのSAL-601(詳細は後述する)の溶媒に対し不溶性を示すようになる。また、第1のパターン15a中に含まれていた酸発生剤13はこの紫外線照射によって酸13aを発生する(図6(B))。

【0052】次に、この試料上に、第1のパターン15aを覆うように、酸的作用により架橋する化学増幅型のレジストとしてSAL-601の層17を形成する(図6(C))。

【0053】次に、SAL-601の層17の形成の済んだ試料を 100°C の温度で1分間熱処理する。第1のパターン15a中に生じていた酸13aはこの熱処理においてSAL-601の層17の熱処理条件に応じた距離拡散する。このため、SAL-601の層17の酸13aが及んだ部分は架橋するのでこの部分はSAL-601の現像液(溶解液)に不溶性を示す変性層19に変換される(図7(A))。

【0054】次に、変性層19が形成されたSAL-601の層17の変性層19以外の部分をSAL-601

の現像液により溶解して、第1のパターン15a及び変性層19で構成される所望のホールパターン35を得る(図7(B))。このホールパターン35の穴部の直径をSEM則長機S-6100(日立製)により測定したところ、 $0.35\mu\text{m}$ になっていることが判った。したがって、穴部の直径が $0.5\mu\text{m}$ であった第1のパターン15aの穴部の直径をこの第8実施例の条件では $0.15\mu\text{m}$ 小さくできる(換言すれば壁を $0.15\mu\text{m}$ 太らせ得る)ことがわかる。

【0055】なお、この第8実施例においても、SAL-601の層17の形成後であって現像前に行う熱処理の条件を種々に変えることで変性層19の厚さを制御できホールパターン35の穴部の大きさ制御ができることが判った。

【0056】第9実施例～第14実施例として、第2実施例～第7実施例の各方法によりホールパターンをそれぞれ形成したところ、第2実施例同様にホールパターンの穴部の直径を細めることが可能なことが判った。

【0057】2. 第二発明の説明

次に、第一発明のパターン形成方法を利用して、位相シフト法用のホトマスクであってRim型のものを形成する例を説明する。これは、第一発明の例えば第1～第7実施例のいずれの方法でも形成できる。ここでは、第一発明の第2実施例の方法、第5実施例の方法それぞれにより上記ホトマスクをそれぞれ形成する例を説明する。

【0058】2-1. 第二発明の第1実施例

先ず、Rim型のホトマスクを第一発明の第2実施例の方法(エスペイサー100を用いた方法)により形成する例を説明する。ただし、ここでは、ホールパターン用のホトマスク(図10(B)の平面図及び断面図参照)を形成する例を説明する。図8～図10はその説明に供する工程図である。ただし、いずれの図も位相シフトのエッジ部分が形成される領域のみに着目して示してある。

【0059】先ず、ホトマスク形成用基板としての例えば石英ガラス基板41上に導電性膜43、位相シフト形成材としてのSOG膜45、遮光パターン形成用薄膜としてのクロム膜47をこの順に具えるブランク49を用意する。なお、導電性膜43は電子線描画時のレジストでのチャージアップ防止のためのものである。次に、このブランク49のクロム膜47上に第1のパターン形成材としてこの場合CMS-EXと称される電子線レジスト(東ソ製)の層51を形成する(図8(A))。

【0060】次に、この電子線レジストの層51に電子線によりパターンを描画した後このレジスト層を現像して遮光パターン形成用マスクとしての第1のパターン51bであって未だこの発明で言う一方の因子を含んでいない第1のパターン51b(以下、「予備パターン51b」という。)を得る(図8(B))。なお、この実施例では一辺が $3\mu\text{m}$ ($3\mu\text{m}\square$)の穴部51aを有する予

15

備パターン51bを形成している。

【0061】次に、この予備パターン51bをマスクとして遮光パターン形成用薄膜47を選択的に除去し遮光パターン（遮光部）47aを形成する（図8（C））。

【0062】次に、この試料上にエスペイサー100の層23をスピンコート法により形成する（図8

（D））。次に、この試料を110℃の温度で2分間加熱する。エスペイサー100中の酸はこの加熱処理において予備パターン51b中に拡散するので、予備パターン51bは一方の因子である酸を含む第1のパターン51xになる（図9（A））。なお、不要となったエスペイサー100の層23を水により除去する。

【0063】次に、この試料上に第1のパターン51xを覆うように、SAL-601の層17を形成する（図9（B））。

【0064】次に、SAL-601の層17の形成の済んだ試料を110℃の温度で5分間加熱処理する。第1のパターン51x中の酸13aはこの熱処理においてSAL-601の層17中にこの熱処理条件に応じた距離拡散する。このため、SAL-601の層17の酸13aが及んだ部分は架橋するのでこの部分はSAL-601の現像液（溶解液）に不溶性を示す変性層19に変換される（図9（C））。

【0065】次に、変性層19が形成されたSAL-601の層17の変性層19以外の部分をSAL-601の現像液により溶解して、第1のパターン51x及び変性層19で構成される所望のパターン（位相シフト形成用マスクパターン）53を得る（図9（D））。なお、このパターン53の穴部は一辺が2.2μm（2.2μm□）になっていることがわかった。

【0066】次に、このパターン53をマスクとして位相シフト形成材45であるSOG膜をドライエッチング法により選択的に除去し位相シフト45aを得る（図10（A））。なお、このエッチングを実施する前の試料を観察したところSOG膜上にSAL-601がわずかに残存していた。これはエスペイサー100の処理においてエスペイサー100中の酸がSOG膜に残存しこれがSAL-601に作用してSOG膜上に薄い変性層を形成したためと考えられる。しかしこれは僅かであるためSOG膜のパターニングは問題なく行うことができた。

【0067】次に、パターン53を除去する。これにより、Rim型ホットマスクであってホールパターン形成用のホットマスク55が得られる（図10（B））。

【0068】この実施例の説明から明らかなように、この第二発明の位相シフト法用ホットマスクの形成方法によれば、Rim型ホットマスクの遮光パターン及び位相シフトをセルフアライン的に形成できることがわかる。

【0069】また、上記実施例のホットマスク形成方法を、図11に示したような、位相シフト形成材をホトマ

16

スク形成用基板41そのものとしこの基板41の厚さを一部違えて基板の一部を位相シフト45aとし、かつ、該基板41上の所定部分に遮光部47aを具える型のRim型ホットマスク57を形成する場合に適用した場合も、所望のホットマスク57が得られることがわかった。そしてこの場合は、ホットマスク形成用基板41にはエスペイサー100から酸は導入されなかったためか、基板41上にSAL-601が残るようなことはなかった。

【0070】なお、上述の実施例では予備パターン51bをマスクとしてクロム膜47をエッチングし、その後この予備パターン51bにエスペイサー100を用いて酸を導入していたが、場合によっては、クロム膜47をエッチングする前に予備パターン51bエスペイサー100を用いて酸を導入し第1のパターン51xを得この第1のパターン51xをマスクとしてクロム膜47をエッチングしても良い。

【0071】2-2. 第二発明の第2実施例

次に、Rim型ホットマスクを第一発明の第5実施例の方法（第1及び第2のパターン形成材共に化学増幅型のレジストを用いる方法）により形成する例を説明する。この説明を図12及び図13を参照して行う。

【0072】まず、石英ガラス基板41上に導電性膜43、位相シフト形成材としてのSOG膜45、遮光パターン形成用薄膜としてのクロム膜47をこの順に具えるブランクス49を用意する。そして、このブランクス49のクロム膜47上に第1のパターン形成材としてSAL-601の層61形成する（図12（A））。次に、この層61に電子線で描画をし、その後この層61を現像して、遮光パターン形成用マスクとしての第1のパターン61bを得る（図12（B））。この第1のパターン61bは化学増幅型レジストで構成されているので酸発生剤を含んだ状態のものである。なお、この実施例では第1のパターン61bは一辺が3μm（3μm□）の穴部61aを有したものである。次に、この第1のパターン61bをマスクとして遮光パターン形成用薄膜47を選択的に除去し遮光パターン47aを形成する。次に、この試料を180℃の温度で5分間加熱する。この熱処理によりSAL-601のパターン中に酸13aが十分発生するので酸を含む第1のパターン61xが得られる（図12（C））。次にこの試料上に再びSAL-601の層63を形成する（図13（A））。そしてこの試料を120℃の温度で10分間加熱する。第1のパターン61x中の酸はこの熱処理においてSAL-601の層63側に拡散するのでSAL-601の層63の、酸が拡散した領域は、変性層19になる（図13（B））。次に、このSAL-601の層63を現像液により除去する。これにより、第1のパターン61x及び変性層19で構成される所望のパターン65が得られる（図13（C））。

【0073】その後は、このパターン65をマスクとし

17

て位相シフト形成材としてのSOG膜45を選択的に除去して位相シフト45aを得、さらに、パターン65を除去することで所望のホトマスクが得られる。

【0074】なお、この第2実施例の方法も図11を用いて説明したホトマスクの形成に適用できる。また、この第2実施例では、図12(B)及び(C)を用いて説明したように、パターン61bをマスクとしてクロム膜47をエッチングした後にこの試料に熱処理をして酸を十分に発生させてパターン61xを得ていた。しかし、場合によっては、クロム膜47をエッチングする前に試料に熱処理をしパターン61bに酸を発生させパターン61xを得、その後クロム膜をエッチングするようにしても良い。さらには、パターン61bはそもそも化学増幅型レジストであるので、パターン61b上に第2のパターン形成材としてのSAL-601の塗布前に特に熱処理をしなくても良い場合もあり得る。

【0075】3. 第三発明の説明

次に、第一発明のパターン形成方法を利用して、位相シフト法用のホトマスクであって多段型のものを形成する例を説明する。この多段型のものも、第二発明の場合と同様に、第一発明の例えば第1～第7実施例のいずれの方法でも形成できる。ここでは、第一発明の第2実施例の方法、第5実施例の方法それぞれにより上記ホトマスクをそれぞれ形成する例を説明する。なお、多段型の位相シフト法用ホトマスクとは、位相シフトのエッジ部に段階的に厚さの異なる部分を設けたものである。多段型でない場合で位相シフトのエッジがホトマスクの光透過領域上にある場合にエッジラインでは光強度が著しく減少しこれによりレジストにエッジラインが転写されてしまうが、多段型ではこの問題を回避できる。

【0076】3-1. 第三発明の第1実施例

先ず、多段型のホトマスクを第一発明の第2実施例の方法(エスペイサー100を用いた方法)により形成する例を説明する。図14～図16はその説明に供する工程図である。ただし、いずれの図も位相シフトのエッジ部分が形成される領域のみに着目して示してある。

【0077】先ず、ホトマスク形成用基板としての例えば石英ガラス基板41上に導電性膜43、位相シフト形成材としてのSOG膜45をこの順に具えるブランク49を用意する。そして、このブランク49のクロム膜47上に第1のパターン形成材としてこの場合CMS-E Xと称される電子線レジスト(東ソ製)から成り、位相シフトの第1の厚さの部分を得るための第1のパターン71であって未だこの発明で言う一方の因子を含んでいない第1のパターン71(以下、「予備パターン71」という。)を得る(図14(A))。なお、この実施例では予備パターン71は幅が1 μ mのラインパターンとしている。

【0078】次に、この予備パターン71をマスクとして位相シフト形成材であるSOG膜45を所定の厚さd

18

だけ公知の好適な方法により除去する。これにより位相シフトの第1の厚さ t_1 の部分45aを得る(図14(B))。

【0079】次に、この試料上にエスペイサー100の層23をスピコート法により形成する(図14(C))。次に、この試料を110 $^{\circ}$ Cの温度で3分間加熱する。エスペイサー100中の酸13aはこの加熱処理において予備パターン71中に拡散するので、予備パターン71は一方の因子である酸を含む第1のパターン71xになる(図15(A))。なお、不要となったエスペイサー100の層23を水により除去する。

【0080】次に、この試料上に第1のパターン71xを覆うように、SAL-601の層17を形成する。次に、SAL-601の層17の形成の済んだ試料を120 $^{\circ}$ Cの温度で10分間熱処理する。第1のパターン71x中の酸13aはこの熱処理においてSAL-601の層17中にこの熱処理条件に応じた距離拡散する。このため、SAL-601の層17の酸13aが及んだ部分は架橋するのでこの部分はSAL-601の現像液(溶解液)に不溶性を示す変性層19に変換される(図15(B))。

【0081】次に、変性層19が形成されたSAL-601の層17の変性層19以外の部分をSAL-601の現像液により溶解して、第1のパターン71x及び変性層19で構成され位相シフトの第2の厚さの部分を得るための第2のパターン73を得る(図15(C))。

【0082】次に、このパターン73をマスクとして位相シフト形成材45であるSOG膜を再度選択的に除去し位相シフトの第2の厚さ t_2 の部分45bを得る(図16(A))。なお、この場合は導電膜43が露出するまでSOG膜の不要部分を除去している。これによりエッジ部に厚さ t_1 及び t_2 の段階的な厚さの異なる部分を有する位相シフト45xが得られる。ここで、厚さ t_1 、 t_2 をそれぞれどの程度にするかは設計に応じ任意とできるが、この場合は厚さ t_2 部分で露光光に例えば90度の位相差を与えることができ、厚さ t_1 部分で露光光に例えば180度の位相差を与えることができる厚さにそれぞれするのが良い。

【0083】次に、第2のパターン73を除去する。これにより多段型の位相シフト法用ホトマスク75が得られる。

【0084】この実施例の説明から明らかなように、この第三発明の位相シフト法用ホトマスクの形成方法によれば、多段型ホトマスクの位相シフトの厚みが異なる部分をセルフアライン的に形成できることがわかる。

【0085】なお、上述の実施例では予備パターン71をマスクとして位相シフト形成材の第1の厚みとなる部分以外をエッチングし、その後この予備パターン71にエスペイサー100を用いて酸を導入していたが、場合によっては、位相シフト形成材をエッチングする前に

予備パターン71にエスペイサー100を用いて酸を導入し第1のパターン71xを得この第1のパターン71xをマスクとして位相シフト形成材をエッチングしても良い。

【0086】また、シフトのエッジ部に厚さの異なる部分をさらに形成したい場合は、第2のパターン形成後のSOG膜のエッチングを途中で止め、その後第2のパターンを除去し、再び、第1のパターンを形成する工程から第三発明を繰り返せば良い。

【0087】また、この第三発明の場合も、これを、位相シフト形成材が石英ガラス基板41自体の場合の多段型ホトマスク形成に適用できる。

【0088】3-2. 第三発明の第2実施例

次に、多段型のホトマスクを第一発明の第5実施例の方法(第1及び第2のパターン形成材共に化学増幅型のレジストを用いる方法)により形成する例を説明する。この説明を図17及び図18を参照して行う。

【0089】先ず、石英ガラス基板41上に導電性膜43、位相シフト形成材としてのSOG膜45をこの順に具えるブランクス49を用意する。そして、このブランクス49の位相シフト形成材であるSOG膜45上にSAL-601を用い位相シフトの第1の厚さの部分を得るためのマスクとして第1のパターン77を形成する(図17(A))。

【0090】次に、このマスク77をマスクとして位相シフト形成材であるSOG膜45を所定の厚さd1だけ公知の好適な方法により除去する。これにより位相シフトの第1の厚さt1の部分45aを得る(図17(B))。この第1のパターン77は化学増幅型レジストで構成されているので酸発生剤を含んだ状態のものである。

【0091】次に、この試料を180℃の温度で3分間加熱する。この熱処理によりSAL-601のパターン77中に酸13aが十分発生するので酸を含む第1のパターン77xが得られる(図17(C))。次にこの試料上に再びSAL-601の層79を形成する(図18(A))。そしてこの試料を120℃の温度で10分間加熱する。第1のパターン77x中の酸はこの熱処理においてSAL-601の層79側に拡散するのでSAL-601の層79の、酸が拡散した領域は、変性層19になる(図18(B))。次に、このSAL-601の層79を現像液により除去する。これにより、第1のパターン77x及び変性層19で構成され位相シフトの第2の厚さの部分を得るための第2のパターン81を得る(図18(C))。

【0092】その後は、このパターン81をマスクとして位相シフト形成材としてのSOG膜45を選択的に除去して位相シフトの第2の厚さの部分45bを得る。

【0093】なお、この第三発明の第2実施例では、図17(B)及び(C)を用い説明したように、パターン

77をマスクとしてシフト形成材45をエッチングした後にこの試料に熱処理をして酸を十分に発生させてパターン77xを得ていた。しかし、場合によっては、シフト形成材45をエッチングする前に試料に熱処理をしパターン77に酸を発生させパターン77xを得、その後シフト形成材45をエッチングするようにしても良い。さらには、パターン77はそもそも化学増幅型レジストであるので、パターン77上に第2のパターン形成材としてのSAL-601の塗布前に特に熱処理をしなくても良い場合もあり得る。

【0094】

【発明の効果】上述した説明から明らかなようにこの出願の第一発明のパターン形成方法によれば、所定の因子を含む第1のパターンとこれを覆うように形成され所定の因子を含む第2のパターン形成材の層との各因子の相互作用を利用して第1のパターンの周囲にこの第1のパターンを太らせるための新たな層としての変性層を形成できる。これらの因子の組み合わせは種々考えられるので、一度形成したレジストパターンを太らせることをより汎用性良く行える。さらに、この変性層は、第1のパターンに対しセルフアライン的に形成できる。従って、例えば第1のパターンを従来の露光装置の限界レベルの微細なパターンとしておきこの第1のパターンにこの発明を適用してこの第1のパターンを太らせると従来の露光装置の解像限界より微細なパターンを従来技術を用い汎用性良く形成できる。

【0095】また、変性層を形成するための因子としての、酸、酸発生剤、塩基、または、ミキシング層形成因子は、熱により制御し易い因子であるので、変性層の形成を簡易に行え、しかも、変性層の膜厚制御を実用的なものとする。とできる。

【0096】また、この出願の第二発明の位相シフト法用ホトマスクの形成方法によれば、Rim型のものを簡易にかつ上記第一発明の効果をもって形成でき、また、この出願の第三発明の位相シフト法用ホトマスクの形成方法によれば、多段型のものを簡易にかつ上記第一発明の効果をもって形成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第一発明の第1実施例の説明に供する工程図である。

【図2】第一発明の第1実施例の説明に供する図1に続く工程図である。

【図3】第一発明の第2実施例の要部説明に供する工程図である。

【図4】第一発明の第3実施例の要部説明に供する工程図である。第二発明の実施例の説明に供する要部斜視図である。

【図5】第一発明の第6実施例の説明に供する工程図である。

【図6】第一発明の第8実施例の説明に供する工程図で

21

ある。

【図7】第一発明の第8実施例の説明に供する図6に続く工程図である。

【図8】第二発明の第1実施例の説明に供する工程図である。

【図9】第二発明の第1実施例の説明に供する図8に続く工程図である。

【図10】第二発明の第1実施例の説明に供する図9に続く工程図である。

【図11】Rim型ホトマスクの他の例の説明図である。

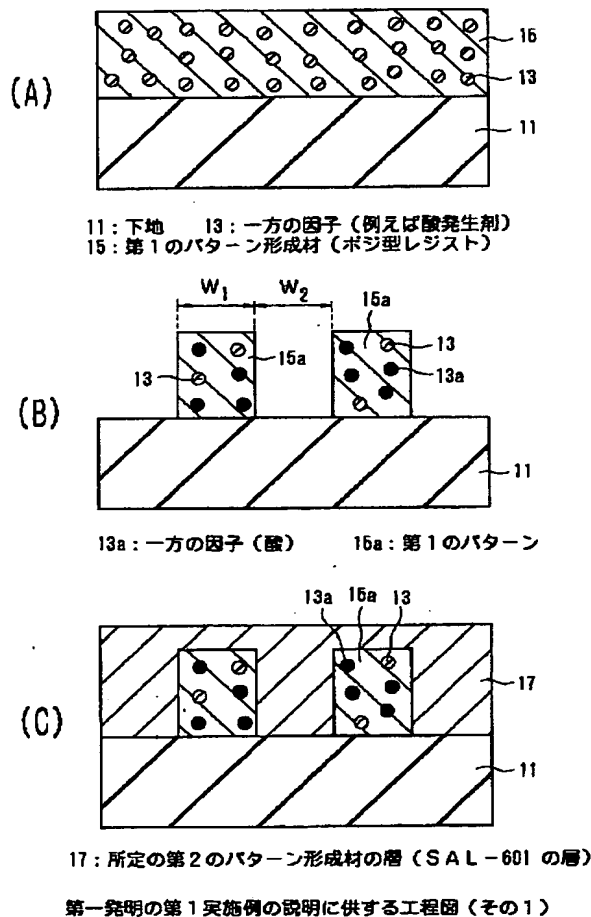
【図12】第二発明の第2実施例の説明に供する工程図である。

【図13】第二発明の第2実施例の説明に供する図12に続く工程図である。

【図14】第三発明の第1実施例の説明に供する工程図である。

【図15】第三発明の第1実施例の説明に供する図14

【図1】



22

に続く工程図である。

【図16】第三発明の第1実施例の説明に供する図15に続く工程図である。

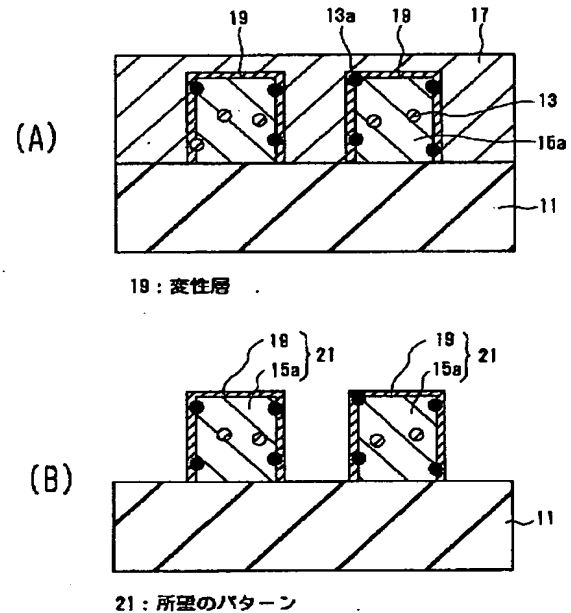
【図17】第三発明の第2実施例の説明に供する工程図である。

【図18】第三発明の第2実施例の説明に供する図17に続く工程図である。

【符号の説明】

11: 前面基板	13: 一方の因子 (例えば酸発生剤)
13a: 一方の因子 (例えば酸)	15: 第1のパターン形成材
17: 所定の第2のパターン形成材の層	19: 変性層
21: 所望のパターン	25: 一方の因子 (例えばアルカリ)
31: 変性層 (ミキシング部)	

【図2】



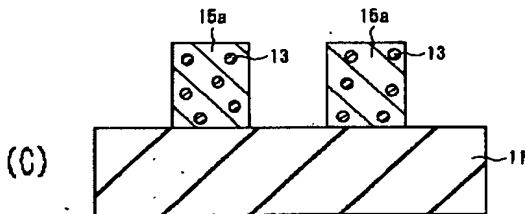
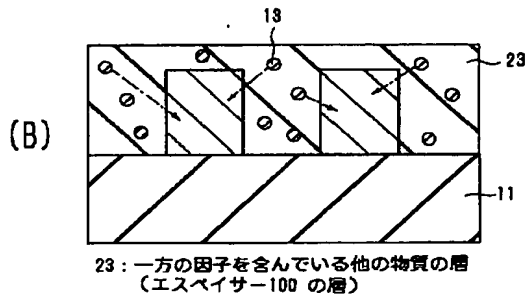
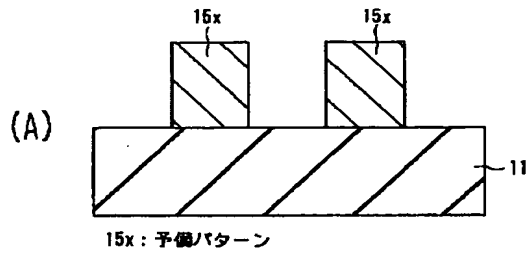
第一発明の第1実施例の説明に供する工程図 (その2)

【図11】



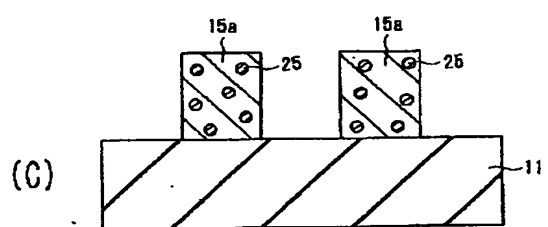
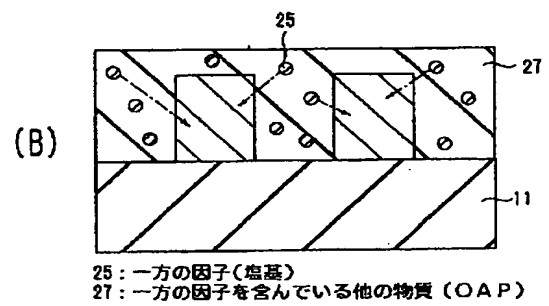
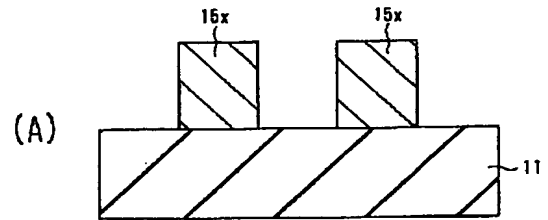
Rim型ホトマスクの他の例の説明図

【図3】



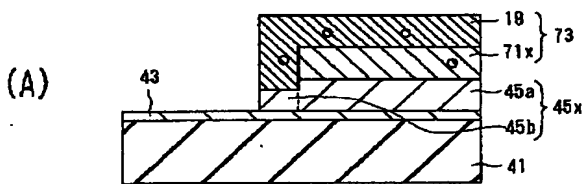
第一発明の第2実施例の要部説明に供する工程図

【図4】

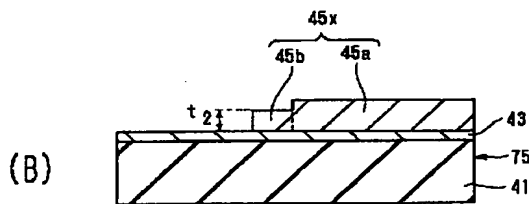


第一発明の第3実施例の要部説明に供する工程図

【図16】



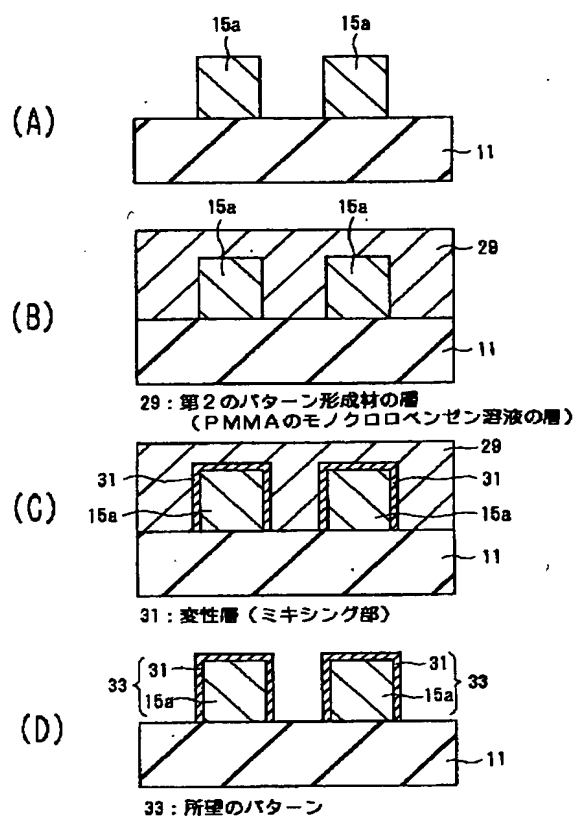
45b: 位相シフトの第2の厚さの部分
45x: 位相シフト



75: 多段型の位相シフト法用ホトマスク

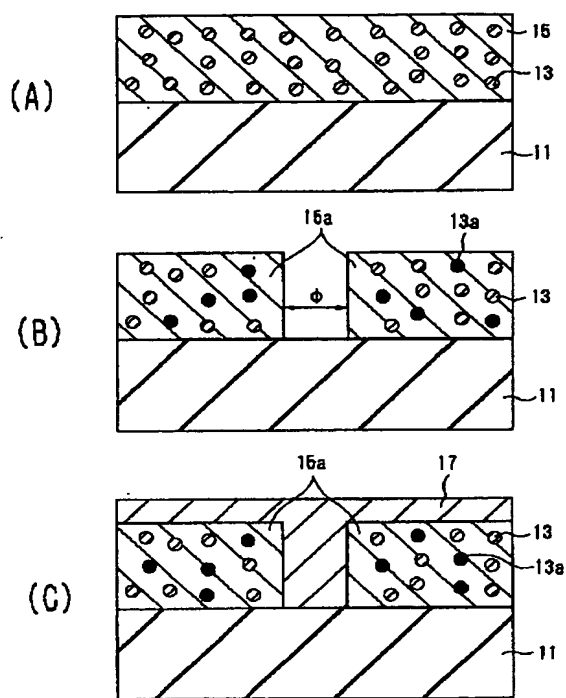
第三発明の第1実施例の説明に供する工程図(その3)

【図5】



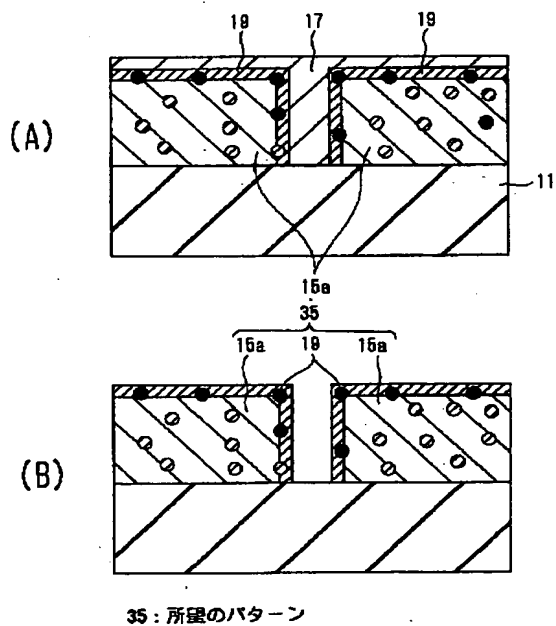
第一発明の第6実施例の説明に供する工程図

【図6】



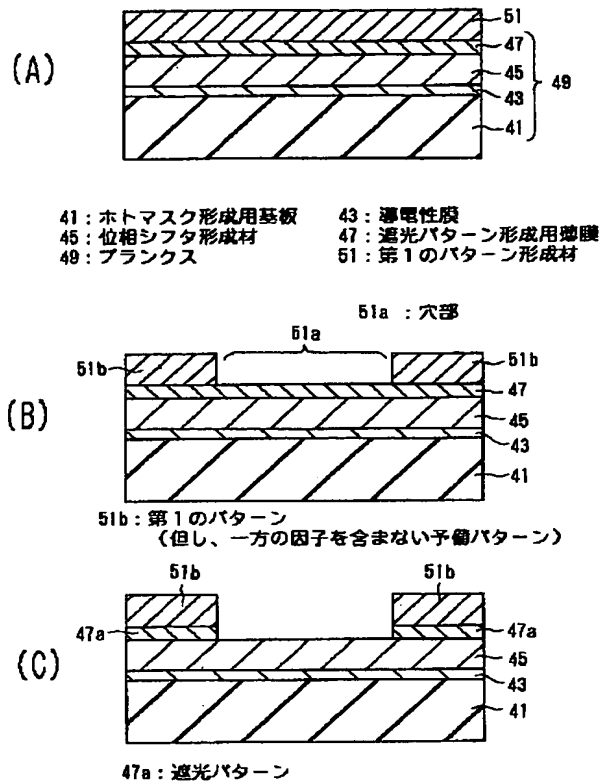
第一発明の第8実施例の説明に供する工程図 (その1)

【図7】



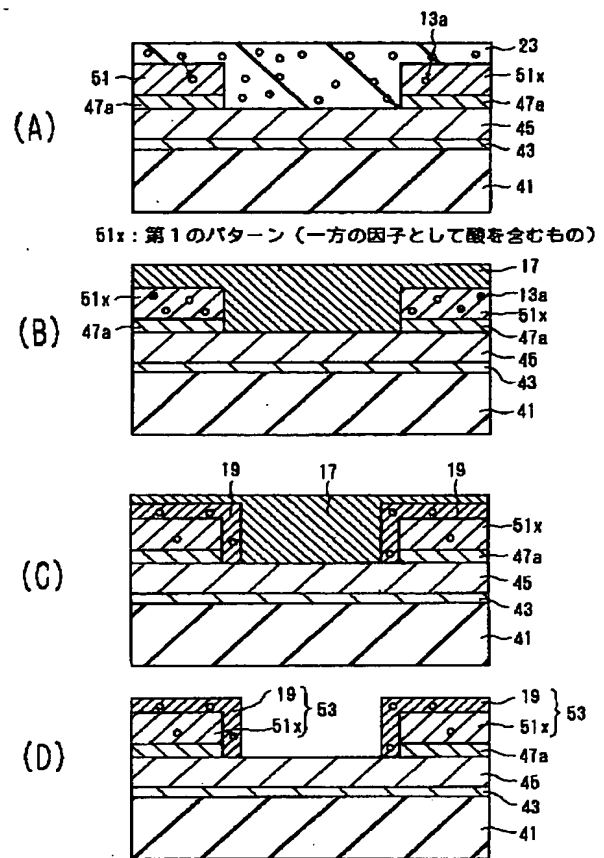
第一発明の第8実施例の説明に供する工程図 (その2)

【図8】



第二発明の第1実施例の説明に供する工程図(その1)

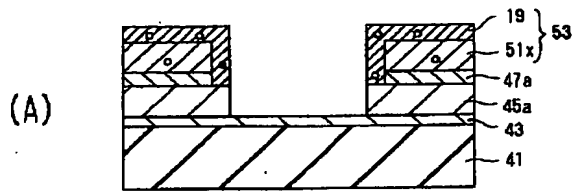
【図9】



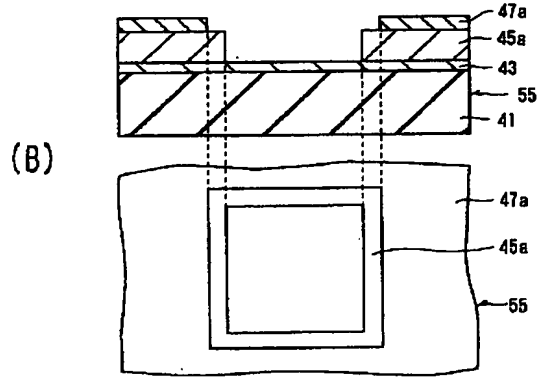
53: 所望のパターン (位相シフタ形成用マスクパターン)

第二発明の第1実施例の説明に供する工程図(その2)

【図10】



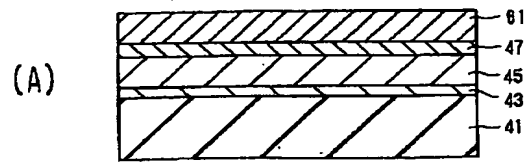
45a: 位相シフト



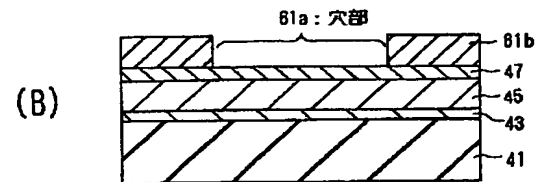
55: Rim型ホトマスク

第二発明の第1実施例の説明に供する工程図(その3)

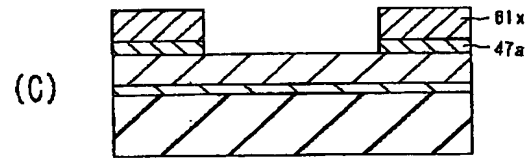
【図12】



61: 第1のパターン形成材の層(SAL-801の層)



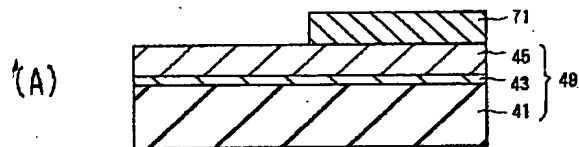
61b: 第1のパターン(酸発生剤を含む状態のもの)



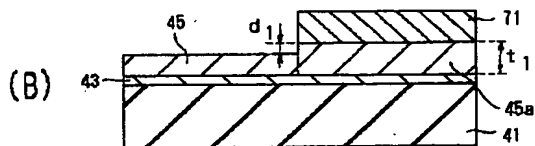
61x: 第1のパターン(酸を含む状態のもの)

第二発明の第2実施例の説明に供する工程図(その1)

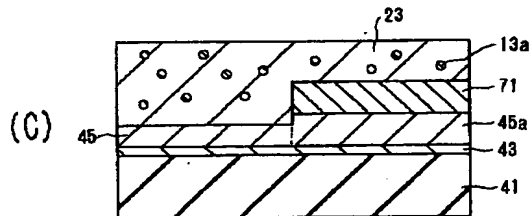
【図14】



71: 位相シフトの第1の厚さの部分を得るためのマスク(予備パターン)

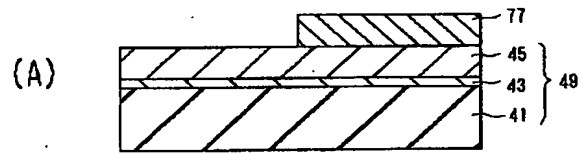


45a: 位相シフトの第1の厚さの部分

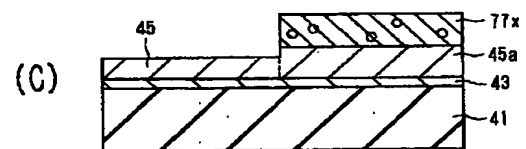
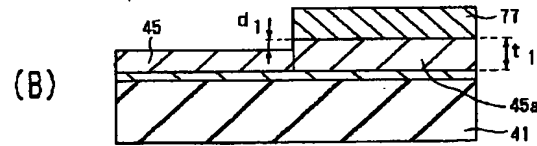


第三発明の第1実施例の説明に供する工程図(その1)

【図17】



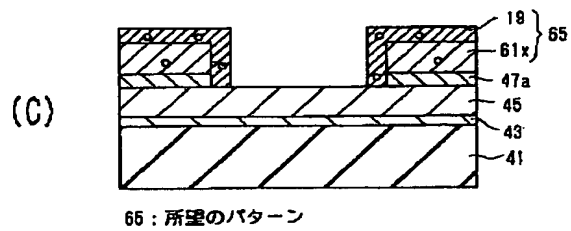
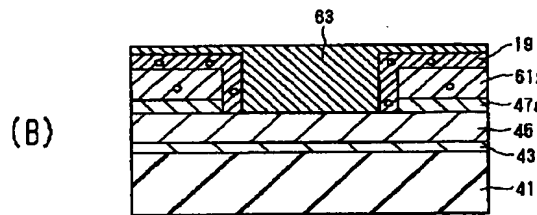
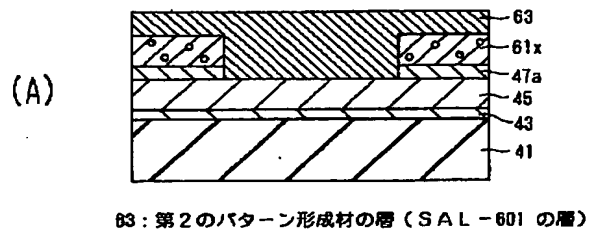
77: 位相シフトの第1の厚さの部分を得るためのマスク(酸発生剤を含む状態のもの)



77x: 第1のパターン(酸を含む状態のもの)

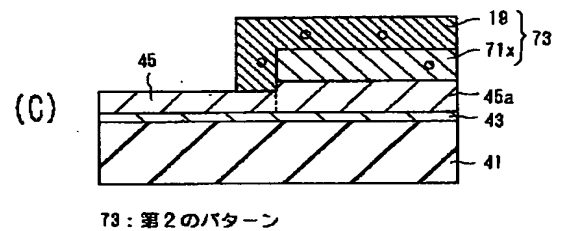
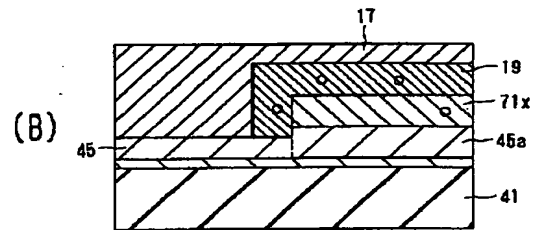
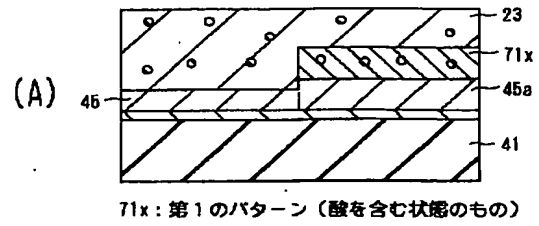
第三発明の第2実施例の説明に供する工程図(その1)

【図13】



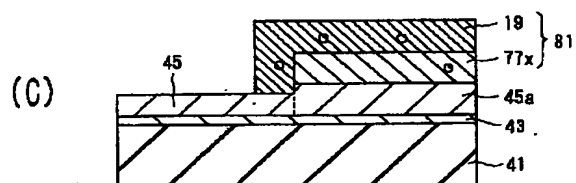
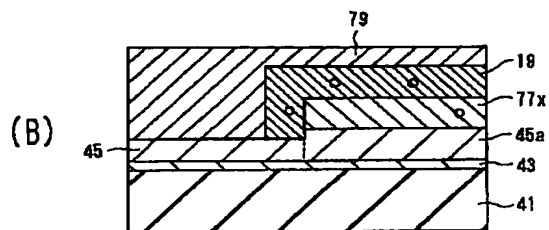
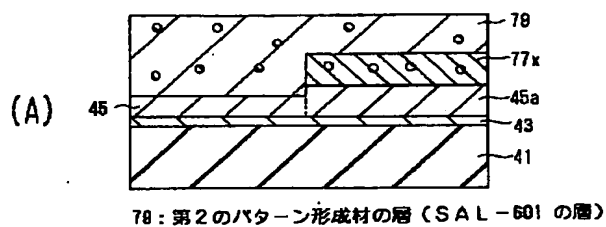
第二発明の第2実施例の説明に供する工程図 (その2)

【図15】



第三発明の第1実施例の説明に供する工程図 (その2)

【図18】



81: 位相シフトの第2の厚さ部分を得るためのマスク

第三発明の第2実施例の説明に供する工程図 (その2)